

УДК 544.774.4:535.37

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ТРАНСПОРТА ЭЛЕКТРОННОГО ВОЗБУЖДЕНИЯ В ПЛОТНОУПАКОВАННЫХ АНСАМБЛЯХ КОЛЛОИДНЫХ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК СЕЛЕНИДА КАДМИЯ

© 2022 г. А. В. Невидимов^{a, b, *}

^aФГБУН Институт проблем химической физики РАН, просп. акад. Семенова, 1, Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия

^bМосковский физико-технический институт, Институтский пер., 9, Долгопрудный, Московская обл., 141701 Россия

*E-mail: 1k5d@mail.ru

Поступила в редакцию 20.03.2022 г.

После доработки 21.03.2022 г.

Принята к публикации 21.03.2022 г.

Выполнено крупномасштабное компьютерное моделирование процесса транспорта электронного возбуждения в плотноупакованных нанокластерах коллоидных квантовых точек селенида кадмия различной размерности — одномерных, двумерных и трехмерных. Построены и проанализированы количественные зависимости эффективности транспорта от набора параметров, характеризующих квантовые точки. Показано, что наибольшее влияние оказывают нелюминесцирующие квантовые точки, а также толщина лигандной оболочки.

Ключевые слова: коллоидные квантовые точки, транспорт электронного возбуждения, подвижность, коэффициент диффузии, ферстеровский резонансный перенос энергии, компьютерное моделирование, селенид кадмия

DOI: 10.31857/S0023119322040118

Коллоидные квантовые точки (ККТ) представляют собой новый класс люминофоров, обладающих рядом уникальных свойств: высокими коэффициентами поглощения, фото- и термостабильностью, узкой полосой люминесценции, положением которой можно управлять простым изменением размера ККТ [1–3]. Они находят широкое применение в солнечных батареях, фотодетекторах и светоизлучающих диодах, где ККТ используются в виде многослойных тонких пленок, в которых они образуют плотноупакованную квазирегулярную структуру [4, 5]. В англоязычной литературе такие системы называют нанокристаллами ККТ (nanocrystal solids).

В плотноупакованных ансамблях ККТ возможен безызлучательный ферстеровский перенос энергии (FRET) электронного возбуждения от поглотившей свет квантовой точки к другим ККТ [6–8]. В результате FRET энергия поглощенного кванта света может быть передана на значительное расстояние в пределах плотноупакованного слоя ККТ. Процесс передачи энергии электронного возбуждения играет значимую роль в солнечных батареях, в светособирающих антеннах и других устройствах. При этом ключевую роль в работе таких устройств играет расстояние, на которое способно убежать возбуждение.

Для эффективного использования эффекта транспорта электронного возбуждения (FRET) в плотноупакованных ансамблях ККТ требуется его детальное изучение и выявление наиболее существенных факторов, определяющих его эффективность. Конкурирующим с FRET процессом является гибель электронного возбуждения либо в результате попадания на ловушку, либо в результате излучения кванта света. Помимо гибели или излучения необходимо учитывать расстояние между ККТ, наличие лигандной стабилизирующей оболочки, которая возникает во время синтеза и от которой невозможно избавиться, но можно заменить на более тонкую, квантовый выход самих люминесцирующих квантовых точек, плотность упаковки ККТ в слое, неоднородность по размерам, средний размер ККТ. Также существенное влияние может оказывать размерность слоя. Это не только формальные одномерные (1n), двумерные (2n) и трехмерные (3n) структуры, но и более тонко настраиваемые образования. Толщину и ширину таких слоев тоже можно варьировать, делая размерность таких слоев условно дробной. Наличие огромного количества варьируемых параметров на эффективность транспорта энергии электронного возбуждения делает практически

единственным способом изучения такой системы компьютерное моделирование.

В предыдущих работах [7, 8] была успешно применена программа для компьютерного моделирования процессов FRET в нанокластерах ККТ селенида кадмия, а также в гибридных структурах нанокластер–органический люминофор. В тех работах вычисления были основаны на численном решении кинетической задачи, в которой в каждый момент времени рассматривается вся совокупность квантовых точек, а возбуждение перераспределяется в соответствии с матрицей коэффициентов, определяемых радиусами Фёрстера для каждой пары “донор”–“акцептор”. Размер нанокластера ККТ ограничивался объемом оперативной памяти в компьютере, необходимом для хранения матрицы $N \times N$ элементов. Для персонального компьютера с 32 ГБ ОЗУ допустимый размер кластера

$N < 3 \times 10^4$ ККТ, что для трехмерного нанокластера соответствует радиусу, равному приблизительно 20 ККТ. Если изучать процессы транспорта электронного возбуждения, то возбуждение будет быстро достигать границы таких нанокластеров. Чтобы элиминировать граничные эффекты, необходимо рассматривать кластеры, содержащие хотя бы 100 ККТ в линейном измерении, или порядка 10^6 ККТ для $3n$ -мерного случая.

В данной работе была создана новая компьютерная программа, использующая метод Монте-Карло для процесса транспорта электронного возбуждения. Отличие состоит в том, что возбуждение в каждый момент времени находится целиком на одной ККТ и за 1 шаг передается на одну из квантовых точек из ближайшего окружения, удаленных не дальше определенного расстояния. Объем оперативной памяти теперь зависит от размера задачи как N , а не N^2 . Память требуется в основном для хранения координат квантовых точек в кластере, а также для списка ближайших соседей для каждой ККТ.

Данная работа посвящена изучению переноса электронного возбуждения в идеальных условно бесконечных одномерных, двумерных и трехмерных структурах плотноупакованных ККТ с варьируемыми параметрами самих квантовых точек селенида кадмия. Размеры нанокластеров подобраны таким образом, чтобы граничные эффекты не сказывались на результатах расчетов или были минимальными. Набор варьируемых параметров индивидуальных ККТ перечислен выше. Использовали известную формулу Ферстера [9]

$$k_{ij} = \frac{\varphi_i}{\tau_i} \frac{1}{R_{ij}^6} \frac{9\kappa^2}{128\pi^5 n^4} \int_0^\infty f(v) \sigma(v) v^{-4} dv,$$

для вычисления константы скорости переноса от i частицы (донора) к j частице (акцептору). В

этой формуле φ_i – квантовый выход донора, τ_i – время жизни донора, R_{ij} – расстояние между донором и акцептором, κ – ориентационный фактор, квадрат которого при равномерном усреднении по всем направлениям равен $2/3$, n – показатель преломления среды, $f(v)$ – спектр флуоресценции донора, нормированный таким образом, чтобы интеграл под ним равнялся 1, $\sigma(v)$ – спектр сечения поглощения акцептора, v – обратная длина волны излучения. Зная константы скоростей переноса от ККТ A_i , на которой в данный момент расположено электронное возбуждение, на квантовые точки из ее ближайшего окружения B_1 – B_n , а также зная константу скорости гибели на этой ККТ

$$k_i = \frac{1}{\tau_i},$$

решаем кинетическую задачу:

$$\begin{cases} A_i \xrightarrow{k_{i1}} B_1 \\ A_i \xrightarrow{k_{i2}} B_2 \\ \dots \\ A_i \xrightarrow{k_{in}} B_n \\ A_i \xrightarrow{k_i} \text{гибель} \end{cases}.$$

С вероятностью p_{ij} , равной

$$p_{ij} = \frac{k_{ij}}{\sum_j k_{ij} + k_i},$$

электронное возбуждение попадает на одну из частиц из ближайшего окружения с номером j , а с вероятностью p_i , где

$$p_i = \frac{k_i}{\sum_{j \neq i} k_{ij} + k_i},$$

происходит гибель. Если перенос произошел на частицу j , то этому процессу приписывается время, равное

$$t = \frac{1}{k_{ij}}.$$

В результате моделирования должна получиться зависимость среднего квадрата смещения электронного возбуждения от времени: $\xi^2(t)$. Будучи усредненной по большому числу траекторий, полученная зависимость должна определить коэффициент диффузии электронного возбуждения и расстояние, на которое способно убежать возбуждение за свое время жизни.

ЧИСЛЕННЫЕ РАСЧЕТЫ

Созданная последовательная программа позволяет эффективно проводить вычисления с привлечением 1 CPU и 2–3 ГБ оперативной памяти на задачу за приемлемое время – не более 2 часов. Наличие на используемом ПК 8 ядер CPU и 32 ГБ ОЗУ позволяет одновременно выполнять до 8 независимых расчетов. Размеры кластера ККТ составляли $N = 10^3$, 10^5 и 10^6 частиц в 1n-, 2n- и 3n-мерном случае соответственно. Количество траекторий, по которым происходило усреднение, составляло 10^7 для одномерного кластера и 10^5 для двумерного и трехмерного. В трехмерном случае наблюдались незначительные краевые эффекты, тем не менее, позволяющие уверенно определить коэффициент диффузии по начальному наклону зависимости квадрата смещения электронного возбуждения от времени. Для сравнения в одном случае был использован нанокластер, содержащий 2×10^6 ККТ. В этом случае краевые эффекты исчезли, однако время вычислений увеличилось в 2.5 раза. Поскольку начальный наклон прямой не изменился, в дальнейших расчетах использовали кластер с 10^6 ККТ.

На первом этапе работы программы происходит генерация плотного кластера нужной размерности по простому принципу упаковки: каждая следующая ККТ должна касаться n уже имеющихся в кластере квантовых точек, где n есть размерность. Поскольку в двумерном и трехмерном случае возможных мест, удовлетворяющих этому критерию, много (их число растет пропорционально N^{n-1}), рассматриваются не все возможные места, а только случайным образом выбранные 20 мест. Среди них выбирается наиболее близкая к центру кластера вакансия. Это приводит к увеличению на несколько порядков скорости работы программы и в то же время позволяет сформировать плотноупакованный сферический кластер.

В начальный момент времени электронное возбуждение располагается на ККТ в центре сформированного нанокластера. Решая кинетическую задачу, происходит определение следующей частицы, на которой окажется возбуждение. И так далее. В какой-то момент возбуждение погибает.

Необходимые для проведения вычислений спектры флуоресценции и сечения поглощения заимствованы из работы [8] и обработаны согласно методике, описанной в работе [9] (рис. 1). Численное моделирование проводили для нескольких модельных случаев. Во всех случаях N

было фиксировано для своей размерности. Варьировали ширину распределения ККТ по размерам $\sigma = 0$ –10%, толщину защитной лигандной оболочки $l = 0$ –1 нм, диаметр ККТ $d = 2.5$ –4.5 нм, квантовый выход доноров $\phi = 0.5$ –1, долю люминесцирующих частиц $\phi = 0.98$ –1.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Изучаемые в данной работе коэффициент диффузии электронного возбуждения и расстояние, на которое способно убежать возбуждение за свое время жизни в строгом смысле зависят одновременно от всех перечисленных выше параметров. Однако исследовать эти зависимости сразу от всей совокупности параметров не представляется возможным. Для этого потребовалось бы выполнить гигантское количество вычислений и представить результаты в виде поверхности в многомерном пространстве. Поэтому изучали зависимости отдельно от каждого параметра при фиксировании всех остальных параметров. Такой подход должен позволить определить степень влияния каждого из параметров.

Роль распределения по размерам ККТ

Квантовые точки всегда распределены по размерам. В предположении гауссовой формы распределения, его ширина обычно составляет величину $\sigma = 5$ –10%. В этой серии расчетов σ варьировали от 0 до 10% при сохранении всех остальных параметров равными следующим значениям. Средний диаметр $d = 4$ нм, толщина оболочки $l = 0$ нм, все частицы люминесцируют ($\phi = 1$) с квантовым выходом $\phi = 1$. Как уже отмечалось, усредненная зависимость среднего квадрата смещения содержит две характеристики: начальный наклон кривой дает средний коэффициент диффузии электронного возбуждения, а высота плато позволяет судить о расстоянии, на которое это возбуждение способно убежать за свое время жизни. Для облегчения извлечения этой информации было проделано две группы идентичных расчетов. В первой группе время жизни формально было принято равным $+\infty$, что позволило легко определить наклон полученной зависимости. Во второй группе расчетов использовалось обычное время жизни, что позволило определить расстояние, на которое убегает электронное возбуждение, прежде чем погибнуть. Результаты этих расчетов для 3n-мерного нанокластера представлены на рис. 2.

Из рисунка следует, что движение электронного возбуждения с хорошей точностью подчиня-

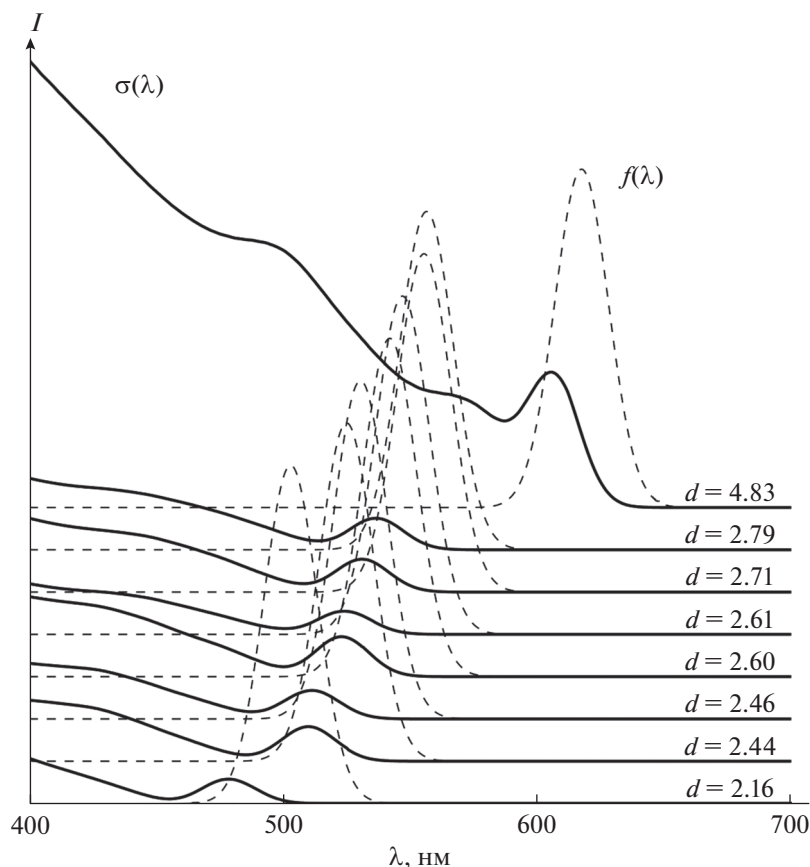


Рис. 1. Обработанные экспериментальные спектры сечения поглощения (сплошные линии) и люминесценции (пунктирные линии) ККТ CdSe для квантовых точек разных диаметров, используемые в работе.

ется закону случайного блуждания, поскольку наблюдается линейная зависимость квадрата среднего смещения от времени. Небольшое загибание графиков обусловлено граничными эффектами, которые исчезают при увеличении размера нанокластера. Средний коэффициент диффузии, определенный как угол наклона полученной прямой, существенно зависит от ширины распределения по размерам квантовых точек и уменьшается более чем в 2 раза при увеличении дисперсии от 0 до 10%. Схожим образом ведет себя и максимальное расстояние, на которое способно убежать электронное возбуждение за свое время жизни. Количественно оценить роль дисперсии можно на рис. 3, на котором показана зависимость коэффициента диффузии и расстояния от σ и размерности системы.

Из этого рисунка следует, что максимальное расстояние свободного пробега в $3n$ -мерном нанокластере составляет около 100–120 нм, что соответствует 25–30 квантовым точкам. Для двумерного нанокластера это расстояние равно приблизительно 20 ККТ, а для одномерного 10–15 ККТ. Нали-

чие дисперсии по размерам уменьшает эти показатели в 1.5–2 раза.

Роль лигандной оболочки

Обычно в процессе синтеза коллоидные квантовые точки покрывают слоем лигандов, которые представляют собой молекулы с длинным алкильным хвостом, содержащем 10–16 атомов углерода. Толщина такой оболочки приблизительно равна 1 нм, иногда немного больше. Поэтому для изучения влияния оболочки была проведена серия расчетов, аналогичная предыдущей, где варьировали степень дисперсности квантовых точек по размерам. Результаты показаны на рис. 4, из которого видно критическое влияние наличия защитной оболочки. Средний коэффициент диффузии уменьшается в 4–5 раз, а максимальный пробег сокращается в 2–3 раза.

Поскольку длина лиганда, как выяснилось, оказывает сильное влияние, этот эффект был изучен более детально. Для этого длину лиганда варьировали от 0 до 1 нм с шагом 0.2 нм (рис. 5).

Как видно из рис. 5, резкое падение эффективности транспорта электронного возбуждения про-

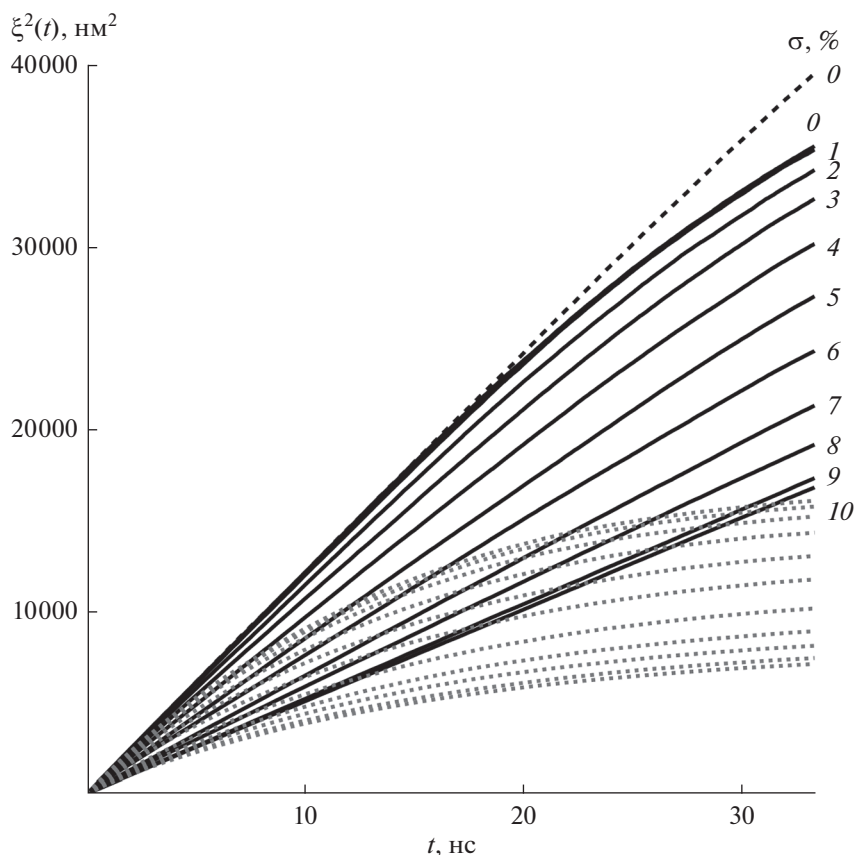


Рис. 2. Квадрат среднего смещения электронного возбуждения ξ^2 в зависимости от дисперсности (σ) для 3D-мерного нанокластера. Время жизни электронного возбуждения $\tau_i = +\infty$ (сплошные линии) и $\tau_i = 20$ нс (точечные линии). Пунктирная линия соответствует размеру нанокластера $N = 2 \times 10^6$ ККТ, $\sigma = 0\%$ и $\tau_i = +\infty$, остальные линии для $N = 10^6$ ККТ.

исходит, начиная с самой маленькой длины лиганда 0.2 нм. Это согласуется с формулой Фёрстера, в которой расстояние между центрами квантовых точек входит в знаменателе в 6 степени.

Роль квантового выхода и доли люминесцирующих ККТ

Люминесценция квантовых точек обычно происходит с вероятностью меньшей 100%. Причин у этого может быть две. Во-первых, средний квантовый выход (ϕ) каждой ККТ может отличаться от 1. Этот коэффициент входит в формулу Фёрстера и влияет на константы скоростей передачи электронного возбуждения. Константы скоростей уменьшаются пропорционально ϕ , что приводит к закономерному ослаблению эффективности транспорта (рис. 6). При падении квантового выхода вдвое, во столько же раз уменьшается коэффициент диффузии. Максимальное смещение имеет корневую зависимость от квантового выхода.

Для увеличения квантового выхода можно использовать более сильные стабилизирующие лиганды, например, октадецилфосфоновую кислоту [10, 11].

Во-вторых, некоторые квантовые точки могут совсем не люминесцировать. При попадании на такую квантовую точку, электронное возбуждение погибает, и процесс транспорта прекращается. Результаты моделирования этого эффекта представлены на рис. 7 для двумерного и трехмерного случая. В одномерном нанокластере электронное возбуждение передается от одной ККТ к соседней, поэтому наличие даже одной нелюминесцирующей частицы в такой цепочке должно приводить к полному прекращению транспорта. Поэтому для одномерного случая упаковки моделирование не проводили.

Из рисунка видна критическая роль нелюминесцирующих квантовых точек, даже наличие 0.1% которых уменьшает эффективность транспорта на 20–30%. При этом для трехмерных нано-

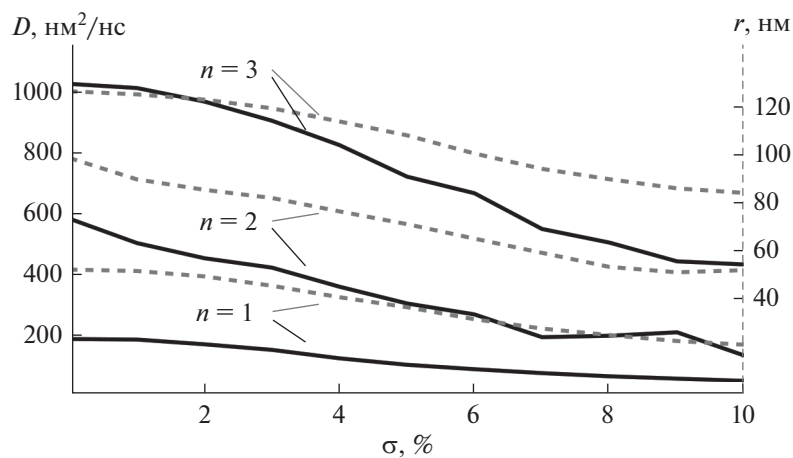


Рис. 3. Средний коэффициент диффузии (D) и максимальный пробег (r) электронного возбуждения в зависимости от σ и размерности нанокластера (n).

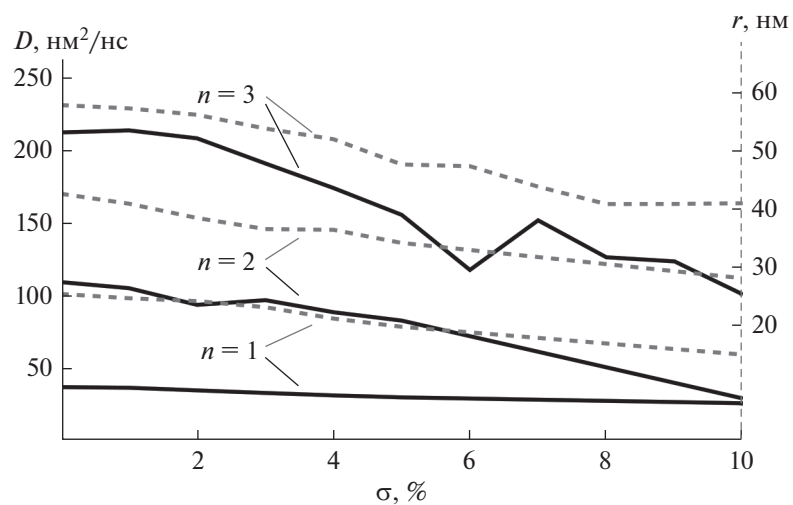


Рис. 4. Средний коэффициент диффузии (D) и максимальный пробег (r) электронного возбуждения в зависимости от σ и размерности нанокластера (n). Толщина лигандной оболочки равна 1 нм.

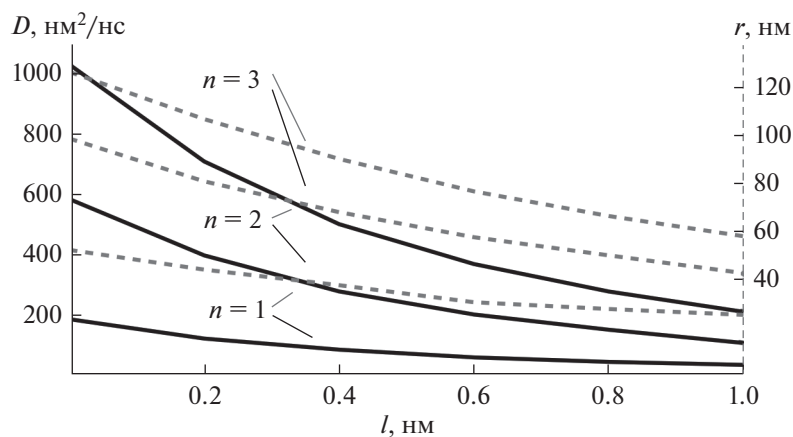


Рис. 5. Средний коэффициент диффузии (D) и максимальный пробег (r) электронного возбуждения в зависимости от толщины лигандной оболочки (l) и размерности нанокластера (n).

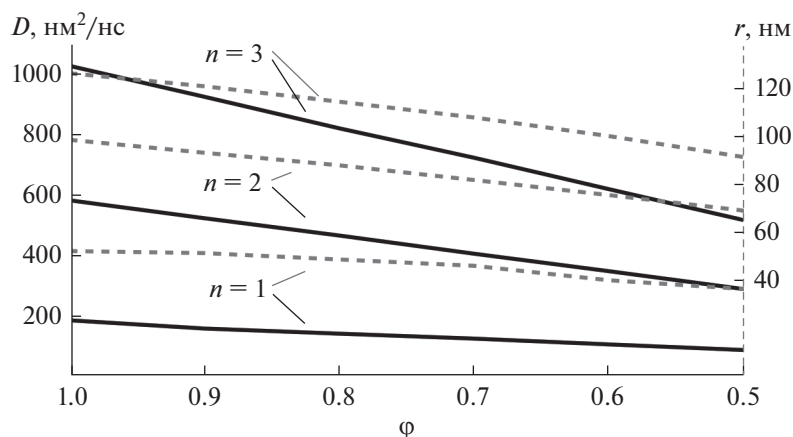


Рис. 6. Средний коэффициент диффузии (D) и максимальный пробег (r) электронного возбуждения в зависимости от среднего квантового выхода ККТ (ϕ) и размерности нанокластера (n).

кластеров эффект сильнее, чем для $2n$ -мерных. Это объясняется тем, что при одинаковой доле нелюминесцирующих квантовых точек в случае трехмерной упаковки нелюминесцирующая ККТ оказывается ближе и вероятность передачи электронного возбуждения на нее выше. Несомненно, что наличие нелюминесцирующих квантовых точек оказывает намного большее влияние, чем все остальные эффекты.

Роль среднего диаметра ККТ

Средний размер квантовых точек также может влиять на эффективность транспорта электронного возбуждения. В соответствии с формулой Фёрстера, константы скоростей переноса зависят от эффективного сечения поглощения ККТ, которое напрямую связано с их размером, а также зависят от среднего расстояния между ККТ. Оба этих параметра увеличиваются с ростом размера квантовых точек, что затрудняет возможность предугадать суммарный эффект. Для изучения зависимости эффективности транспорта электронного возбуждения от среднего размера квантовых точек диаметр варьировали от 2.5 до 4.5 нм с шагом 0.5 нм (рис. 8).

Установлено, что если коэффициент диффузии измерять в единицах абсолютной длины ($\text{нм}^2/\text{нс}$), то получается слабая зависимость от размера ККТ. Средний квадрат смещения электронного возбуждения за единицу времени немного увеличивается с ростом размера квантовых точек. Однако из рис. 8 видно, что для нанокластера, составленного из маленьких квантовых точек, выход на плато происходит значительно раньше, чем для ККТ большего диаметра. Это означает, что электронное возбуждение успевает раньше добежать до грани-

цы нанокластера, то есть для маленьких частиц выше скорость прыжков, чем для больших квантовых точек.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе рассчитаны количественные характеристики зависимости эффективности транспорта электронного возбуждения в нанокластерах коллоидных квантовых точек селенида кадмия от размерности нанокластера, от среднего размера квантовых точек, от ширины распределения квантовых точек по размерам, от толщины защитной лигандной оболочки, от среднего квантового выхода ККТ и доли люминесцирующих частиц. Показано, что последний из перечисленных параметров оказывает самое существенное влияние на транспорт электронного возбуждения. Уже при доле около 1% нелюминесцирующих квантовых точек транспорт практически прекращается. Вторым по важности параметром является толщина лигандной оболочки, зависимость от которого гиперболическая. Остальные три параметра (средний размер ККТ, ширина распределения по размерам и квантовый выход) оказывают приблизительно линейное влияние на эффективность транспорта. Полученные результаты могут помочь экспериментаторам сделать вывод, над совершенствованием каких характеристик квантовых точек стоит больше работать.

ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта РНФ № 21-73-20245, а также по теме государственного задания АААА-А19-119070790003-7.

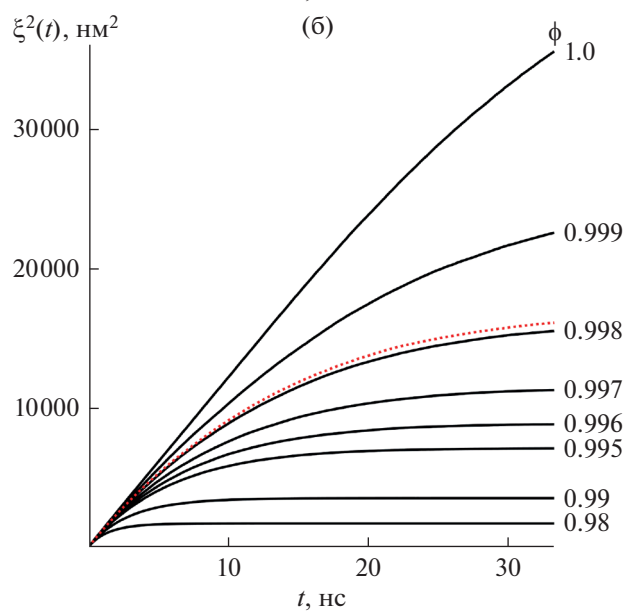
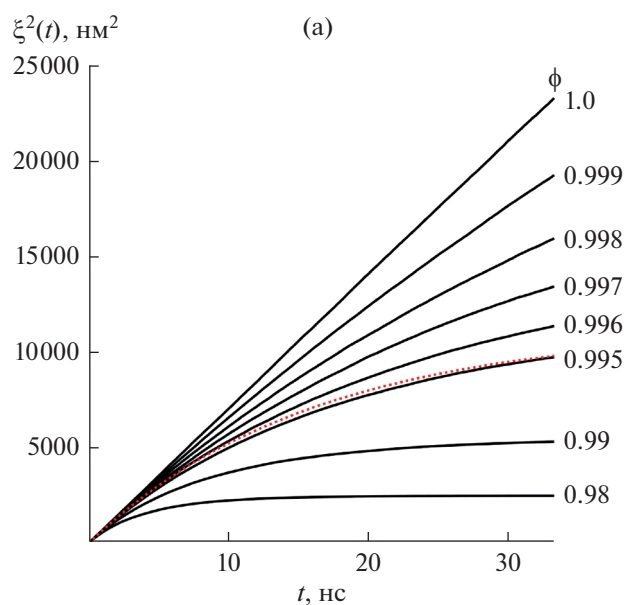


Рис. 7. Квадрат среднего смещения электронного возбуждения в зависимости от размерности ($n = 2$ (а), $n = 3$ (б)) и от доли люминесцирующих ККТ (ϕ). Время жизни электронного возбуждения $\tau_i = +\infty$ (сплошные линии) и $\tau_i = 20$ нс (точечная линия).

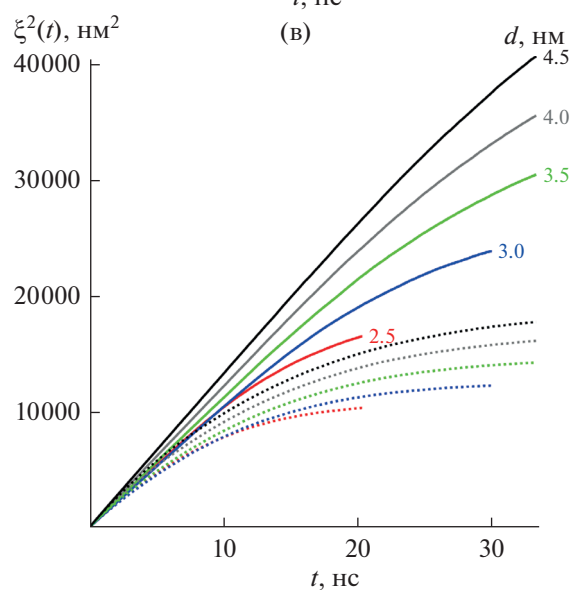
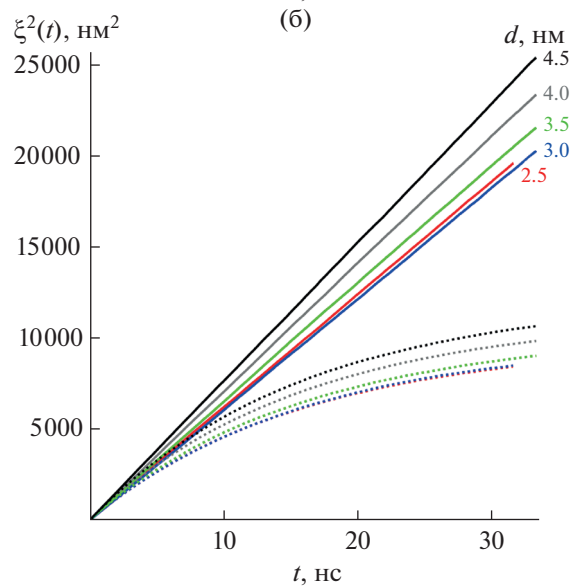
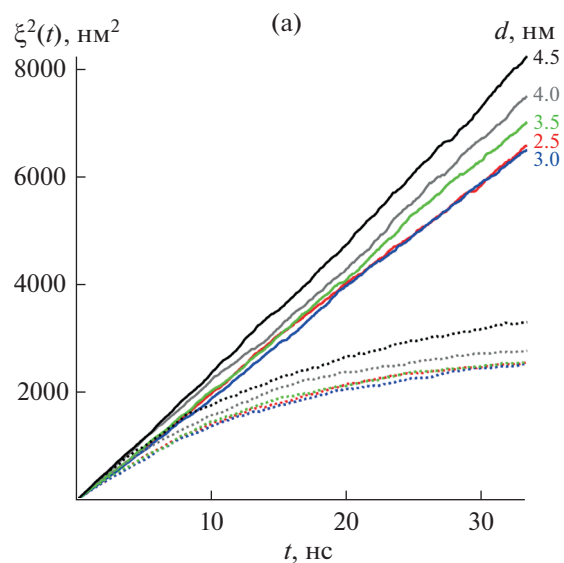


Рис. 8. Квадрат среднего смещения электронного возбуждения в зависимости от размерности ($n = 1$ (а), $n = 2$ (б), $n = 3$ (в)) и от среднего диаметра ККТ (d). Время жизни электронного возбуждения $\tau_i = +\infty$ (сплошные линии) и $\tau_i = 20$ нс (точечные линии).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Li Z., Allen J., Allen M. et al.* // *Materials*. 2020. V. 13. № 6. P. 1400.
2. *Tovstun S.A., Martyanova E.G., Brichkin S.B., Spirin M.G., Gak V.Yu., Kozlov A.V., Razumov V.F.* // *J. of Luminescence*. № 1. 151 (2018).
3. *Gomes R., Hassinen A., Szczygiel A., Zhao Q., Vantomme A., Martins J.C., Hens Z.* // *Phys. Chem. Let.* 2011. V. 2. P. 145.
4. *Бричкин С.Б., Спири́н М.Г., Гак В.Ю.* // *Коллоидный журнал*. 2014. Т. 76. № 1. С. 8.
5. *Разумов В.Ф.* // *Химия высоких энергий*. 2014. Т. 48. № 6. С. 419.
6. *Kagan C.R., Murray C.B., Bawendi M.G.* // *Phys. Rev. B*. 1996. V. 54. № 12. P. 8633.
7. *Невидимов А.В., Кременец В.А., Спири́н М.Г., Николенко Л.М., Бричкин С.Б., Разумов В.Ф.* // *Химия высоких энергий*. 2019. Т. 53. № 2. С. 116.
8. *Невидимов А.В., Разумов В.Ф.* // *Химия высоких энергий*. 2020. Т. 54. № 1. С. 34.
9. *Товстун С.А., Разумов В.Ф.* // *Химия высоких энергий*. 2016. Т. 50. № 4. С. 294.
10. *Гак В.Ю., Товстун С.А., Спири́н М.Г., Бричкин С.Б., Разумов В.Ф.* // *Химия высоких энергий*. 2017. Т. 51. № 2. С. 126.
11. *Невидимов А.В., Разумов В.Ф.* // *Коллоидный журнал*. 2018. Т. 80. № 1. С. 78.